

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-115984

(43)Date of publication of application : 16.04.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 02-235759

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1990

(72)Inventor : SUMITA KATSUTOSHI  
KIJIMUTA HITOSHI  
YOKOTA NOBUYUKI**(54) RECORDING SHEET AND RECORDING MATTER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above recording sheet for an ink jet printer having both of transparency and high ink absorbability by providing a layer composed of pseudoboehmite on a transparent base material and further providing a layer mainly composed of porous silica thereon.

CONSTITUTION: Pseudoboehmite is aggregate of colloidal boehmite [AlO(OH)] particles and formed by the hydrolysis of aluminum alkoxide and has a uniform particle size and a controlled pore structure. In a pseudoboehmite layer, it is pref. that mean pore radius is 30-40 $\mu$ m; and the volume of pores having a radius within the  $\pm 10\mu$ m range of the mean pore radius is in a ratio of 50% or more with respect to the total volume of pores. The pseudoboehmite layer is pref. provided by a method wherein a mixed slurry of boehmite and a binder is preliminarily prepared and applied to a base material by a coating apparatus to be dried.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報(A) 平4-115984

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月16日

B 41 M 5/00

B

8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 記録用シートおよび記録物

⑮ 特 願 平2-235759

⑯ 出 願 平2(1990)9月7日

⑰ 発 明 者 藤 田 勝 俊 神奈川県横浜市磯子区水取沢181-12  
 ⑱ 発 明 者 堀 子 牟 田 等 神奈川県海老名市国分寺台5-16-10  
 ⑲ 発 明 者 横 田 信 行 神奈川県横浜市南区別所3-5-25  
 ⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

記録用シートおよび記録物

## 2. 特許請求の範囲

1. 透明な基材上に、主としてアルミニウムアルコキシドの加水分解により生成した膜ペーメイドからなる層を設け、さらにその上に主として多孔性シリカからなる層を設けたことを特徴とする記録用シート。

2. 膜ペーメイドが、平均細孔半径30~40Åでかつその平均細孔半径の±10%の範囲の半径を有する細孔の密度が全細孔容積に対して占める割合が50%以上である請求項1の記録用シート。

3. 請求項1の記録用シートに印刷した後、透明な基材の、膜ペーメイドからなる層を設けていない面から見ることを特徴とする記録物。

4. 請求項1の記録用シートに印刷した後、主として多孔質シリカからなる層を除去して得られる記録物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、記録用シート、特にインクの吸収性に優れ、かつ優れた透明性を有する印刷物が得られる記録用シートおよびその記録用シートに印刷して得られる記録物に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、各種学会、会議等のプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターにかわり、オーバーヘッドプロジェクター（以下OHPという）が用いられる機会が多くなっている。また印刷の分野でも、各種の出版物や、包装等の用途で、透明な印刷物が求められるようになっている。

これらの透明なシートの印字、印刷は基材であるシートそれ自体に吸収性が無いため、一般の紙面上に行う印刷に比べ、印刷の速度や乾燥の面で特別な配慮が必要である。

一方、OHP用シート等の、ごく少量の印刷

特開平4-115984(2)

物を得るために、パーソナルコンピューターやワープロを用いて原稿を編集し、プリンターによって印字する方法が広く行われており、そのプリンターとしてフルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことからインクジェット方式が注目されている。

インクジェット方式では、ノズルから被記録材に向けてインク液滴を高速度で射出するものであり、ノズルのつまり等を防止するために、用いられるインクは多量の溶媒（無着色）を含んでおり、高色濃度を図るために、大量のインクを用いている。このため被記録材には速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有する高吸収性が要求される。

従来、インクジェットプリンター用の被記録材としては、このような要求を満たすために、基材上に微粉シリカ等をバインダーと共に塗布し、多孔質層を設けたものが用いられてる。また、特開昭56-245538ではシリカのかわりに孔径40～1000Åの細孔を持つアルミナキセロゲル

を用いることが提案されている。

〔発明の解決しようとする課題〕

しかし、上記のようなインクジェットプリンター用被記録材は、いずれもインクの吸収性を高めるために大きな細孔容積を有したものを必要とあり、透明基材上に塗布した場合でも塗布層が不透明となるため、OHP用等には全く用いる事ができなかった。

そこで従来は、OHPシート用として透明基材上に吸収性の高分子を、塗布したもの（例えば特開昭60-92849）が用いられていたが、高分子層が無孔質であるため、インクの吸収性が充分でなく、にじみが出たり、印字後乾燥に時間がかかったりという問題があった。これを解決するために、熱可塑性の多孔質層を設け、その細孔によりインクを吸収、その後加熱して非多孔質化する方法（特開昭62-196115等）が試みられているが、その効果や、後処理の手間の面から実用性に乏しかった。

本発明は、透明性と高いインクの吸収性の両

方を兼ね備えた、インクジェットプリンター用の被記録材として好適な記録用シートを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、透明な基材上に、主としてアルミニウムアルコキシドの加水分解により生成した擬ペーマイトからなる層を設け、さらにその上に主として多孔性シリカからなる層を設けたことを特徴とする記録用シートを提供するものである。

本発明に用いられる透明基材としては特に限定はなく、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、シアセレート等の有機フィルムやシート、各種ガラス等が用いられる。

これら基材の厚さは目的により選ばれ、特に限定されない。これら基材は、色素の担持媒体となる擬ペーマイトとの接着性を改善する目的で、必要に応じてコロナ放電処理等の表面処理やプレコート層を設けることもできる。

本発明の記録用シートは、このような透明基

材の表面に、主としてアルミニウムアルコキシドの加水分解により生成した擬ペーマイトからなる層が設けられる。ここで、擬ペーマイトとはコロイド状ペーマイト（ $AlO(OH)$ ）粒子の凝集体である。アルミニウムアルコキシドの加水分解により生成した擬ペーマイトは、粒子径が均一でかつ細孔構造の制御されたものである。記録用シートの色素吸着層として特に好ましい。

アルミニウムアルコキシドを加水分解する方法としては、特に限定されないが、次のような方法で行うのが好ましい。例えば、アルミニウムアルコキシドとしてアルミニウムイソプロポキシドを使用し、イソプロパノールと水との混合溶液中で加熱しながら加水分解してペーマイト粒子の沈殿を得る。この沈殿に酸などの解離剤を加えると、均質なペーマイトゾルが得られる。ペーマイトとしては、ゾル状のものをいると色素吸着層として好ましい形態を得やすく好適であるが、所望により粉末状の原料を用い

特開平4-115984(3)

ることも可能である。

擬ペーマイト層は、平均細孔半径30〜40Åでかつその平均細孔半径の±10Åの範囲の半径を有する細孔の容積が全細孔容積に対して占める割合が50%以上であることが好ましい。擬ペーマイトがこのような細孔構造を有する場合は、十分な透明性と色素の吸着性を示すことができる。なお、本発明における細孔径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

擬ペーマイトが、上記の物性に加えてその細孔構造が実質的に半径が10〜100 Åの細孔のみからなり、細孔容積が0.3〜1.0cc/gである場合は、さらに好ましい。

擬ペーマイト層を透明基材上に設ける手段としては、種々の方法を採用し得るが、予めペーマイトとバインダーの混合スラリーを調製しておき、これをロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター等の各種塗布装置により基材上に塗布した後、乾燥する方法が好適である。

採用するのが適当である。平均粒子径が1 μmに満たない場合は、吸収性が高くなりすぎ、色素まで吸収担持してしまう恐れがあり、逆に50 μmを超える場合は、多孔性シリカ層の強度が低下し、または記録物の解像度が低下する恐れがあるので、いずれも好ましくない。また、細孔容積が0.5 cc/gに満たない場合には、インク中の染料の吸収性が不十分となり、逆に3.0cc/gを超える場合には吸収性が高くなりすぎ、色素まで吸収担持してしまう恐れがあるのでいずれも好ましくない。

多孔性シリカ層の厚さは、用いられるインクやその溶剤の種類、インク量等により厳密には決定されるが、一般には5〜50 μm程度を採用するのが適当である。厚さが前記範囲に満たない場合には、吸収性が不足し像がにじみ、逆に前記範囲を超える場合には、吸収性が高くなりすぎ色素までも吸収担持してしまい、像を形成しない恐れがあるのでいずれも好ましくない。

多孔性シリカ層を、擬ペーマイト層上に設け

るペーマイトとしては、ゾル状のものを用いると色素吸着層として好ましい形態を得やすく好適であるが、所望により粉末状の原料を用いることも可能である。

バインダーとしては、一般にデンプンやその変性物、PVAやその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、ヒドロキシセルロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を用いることができる。

バインダーの使用量は擬ペーマイトの10〜50重量%程度を採用するのが適当である。バインダーの使用量が前記範囲に満たない場合には、擬ペーマイト層の機械的強度が不十分となり、逆に前記範囲を超える場合には色素の吸収性を阻害する恐れがあるので何れも好ましくない。

このようにして設けられた擬ペーマイト層は乾燥され、次にその上層に、主として多孔性のシリカ層が設けられる。

多孔性シリカとしては、その平均粒子径が1〜50 μm、細孔容積が0.5〜3.0cc/g程度を

有する手段としては、前述した擬ペーマイト層の形成と同様の方法を採用することが出来る。

かくして、本発明による記録用シートにおいては、擬ペーマイト層がインク中の色素の吸着層として働き、多孔性シリカ層は、インク中の溶剤の吸収層として働く。このような選択性は、擬ペーマイトとシリカとで表面電荷が異なるのが原因と考えられる。したがって、多孔性シリカ層側からインクを供給するとその溶剤だけがシリカ層に担持され、色素はその下層である擬ペーマイト層に担持せしめることができる。この結果、印刷物を透明基材側（印刷側の裏側）から見ると透明基材の透明性がほぼそのまま保たれ、しかも鮮明な画像を見ることが可能となる。

本発明の記録用シートでは、印刷の後、多孔質シリカ層を取り除くこともできる。上記のように印刷後は、溶剤だけが多孔質シリカ層に担持され、色素はその下層である擬ペーマイト層に選択的に担持される。擬ペーマイト層は、透

## 特開平4-115984(4)

明性が高いので、多孔質シリカ層を取り除いたあとは、透明で、かつ高解像度、高色濃度の記録物を得る事が出来る。例えば、この記録物はOHP用にも好適に使用できる。

多孔質シリカ層を除去する方法としては、こすり落としたり、粘着性のテープ等を用いてシート状に剥離させる方法や、水洗する方法を用いる事ができる。本発明では、このように印字後上層を取り除く操作を行うため、各層に含まれるバインダーの比率には若干の配慮を行うのが望ましい。

層ベーマイト層では、バインダーの量が層ベーマイトに対して10～50重量%であることが望ましい。10重量%未満の場合は、多孔質シリカ層除去の際に層ベーマイト層まで脱落しやすく、逆に50重量%を超える場合は、染料吸着能力が低下するおそれがある。

また、多孔質シリカ層では、バインダーの含有量が層ベーマイト層より少なく、バインダーの量がシリカに対して3～20重量%であること

が望ましい。3重量%未満の場合は、微粉が脱落しやすく、ノズルの目詰まりの原因になったりし、逆に20重量%を超える場合は、強固な層となりすぎ除去が困難となったり、吸着性が弱まされたりするおそれがある。

本発明による記録シートは、水性、油性いずれのインクをも使用可能であり、特にインクジェットプリンターの記録用紙として優れているが、これに限らず種々の記録用紙として有用である。

## 【実施例】

## 実施例1

容量2Lのセパラブルフラスコ（攪拌羽根・温度計付）に、イオン交換水900gとイソプロピルアルコール576gを仕込み、マントルヒーターにより液温75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシドを306g添加し、液温を75～78℃に保持して5時間加水分解を行なった。次に、95℃に昇温し、酢酸4.5gを添加して48時間95～97℃に保持して解聚した。その後、

液量が900gになるまで濃縮して、白色のゾルを得た。このゾルを140℃で乾燥したときの固形物の重量を測定したところ、このゾルの固形分は10.0%であった。また、このゾルを乾燥して得られる固形物は、粉末X線回折によると層ベーマイトであり、窒素吸着法で測定したところ平均細孔半径38.3Å、10～100Åの細孔容積0.56cc/g、平均細孔半径の±10Åの範囲の半径の細孔の有する細孔容積が、全細孔容積に占める割合が71%であった。

上記のベーマイトゾル4重量部（固形分）、ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA117）1重量部（固形分）および水からなる固形分約10%のコート液を調製し、ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製100μm）に、バーコーターにより乾燥時の塗布量が9g/m<sup>2</sup>となるよう塗布し乾燥した。

更に、この上に、ホワイトカーボン（旭野義製薬社製；カーブレックスR80）10重量部（固形分）、ポリビニルアルコール（クラレ社製；

PVA117）1重量部（固形分）および水からなる固形分約15%のコート液を調製し、乾燥時の塗布量7g/m<sup>2</sup>となるよう塗布、乾燥して、記録用シートを作製した。

これにキャノン社製フルカラープリンターFP-510で印字後、水道水を流しつつ軟質スポンジで軽く1分間こすってシリカ層を洗い返し、乾燥した。得られた記録物は、透明で高い色濃度を有し、OHPで映写したときに十分鮮明な映像が得られた。

## 実施例2

実施例1において、ホワイトカーボンに加えるポリビニルアルコールの量を2重量部に変えた以外は、全て同様にして記録用シートを作製した。これにキャノン社製フルカラープリンターFP-510で印字後、裏から見ると鮮明な画像が得られた。

## 【発明の効果】

本発明の記録用シートは、油性および水性のインクで鮮明な記録を行なうことができる。特

特開平4-115984(6)

に、インクジェットプリンターのように滴剤の多いインクでの印刷に好適である。

本発明の記録用シートに印刷を行なったのちに、透明な基材のほうから見ると鮮明な画像が得られる。また、印刷後多孔性のシリカを取り除くとOHPにも使用できる、透明な記録物が得られる。

代理人 内 用 明  
代理人 藤 原 一  
代理人 安 西 夫